УДК 546.623: 54

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОГИДРАТА ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ ИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Н.М. Немков, А.Д. Рябцев, В.В. Мухин

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск
E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

Предлагается технология получения моногидрата гидроксида лития из технического карбоната лития и литийсодержащих отходов различных производств.

В настоящее время единственным сырьевым источником для получения соединений лития в России является карбонат лития, импортируемый из Чили. Отечественная промышленность базируется на использовании чилийского карбоната в силу его низкой стоимости, что обеспечивает рентабельность производства литиевых продуктов.

Однако для получения дешевого карбоната лития можно использовать и отечественное гидроминеральное сырьё в виде литиеносных рассолов Сибирской платформы [1], запасы которого практически неисчерпаемы. Другим важным сырьём для получения литиевых продуктов являются литийсодержащие отходы различных производств, потребляющих первичную литиевую продукцию, в основном хлорид и гидроксид лития, и имеющие безвозвратные потери литийсодержащих отходов.

В табл. 1 приводится распределение лития по видам отходов [2]. Из таблицы следует, что твёрдые отходы различных производств представляют собой хлорид лития или смесь хлорида лития и оксида (последний активно взаимодействует с CO_2 из воздуха, превращаясь в карбонат лития) или металлического Li, карбоната и хлорида лития. В последние годы значительно вырос объём твёрдых литийсодержащих отходов, например, литиевые химические источники тока (ЛХИТ).

Таблица 1. *Оценка распределения лития по видам отходов по данным [2]*

Область использования	Количество, % отн.	Вид
Производство химволокна	80...90	Твёрдые (LiCl)
Органический синтез	50...60	Жидкие (LiCl)
Производство синтетического каучука и эластопластов	50...60	Жидкие (LiCl)
Получение Al-Li сплавов	10...15	Шлаки и флюсы (LiCl, Li_2O)
Производство литиевых химических источников тока (ЛХИТ)	20...25	Металлический литий, LiCl, Li_2CO_3.
Металлотермическое получение редкоземельных металлов	90...95	Шлаки (LiCl, Li_2CO_3)

Утилизация лития из ЛХИТ может осуществляться путём механического их измельчения с последующей кислотной обработкой. Для этих це-

лей может использоваться как соляная, так и серная кислоты. Полученные в результате кислотной обработки растворы литиевых солей могут быть переработаны в товарные литиевые продукты с использованием электрохимических методов [3–5]. Любые более концентрированные по литию твёрдые отходы после кислотной обработки легко перерабатываются содовым осаждением в карбонат лития. Однако, при этом получается карбонат лития низкой степени чистоты. По мнению авторов, для получения более чистых литиевых продуктов из литийсодержащих отходов и загрязнённых солей, включая Li_2CO_3, целесообразно перерабатывать их в гидроксид лития, используя электрохимические методы, в частности, мембранный электролиз. Электрохимические способы конверсии карбоната лития в гидроксид имеют существенные преимущества по сравнению с химическими способами производства путём взаимодействия Li_2CO_3 с известковым молоком [6], так как позволяют сразу, по более простой схеме, получить литиевую щелочь высокой чистоты при меньших потерях лития.

Однако конверсия Li_2CO_3 в LiOH путём мембранного электролиза водного раствора карбоната

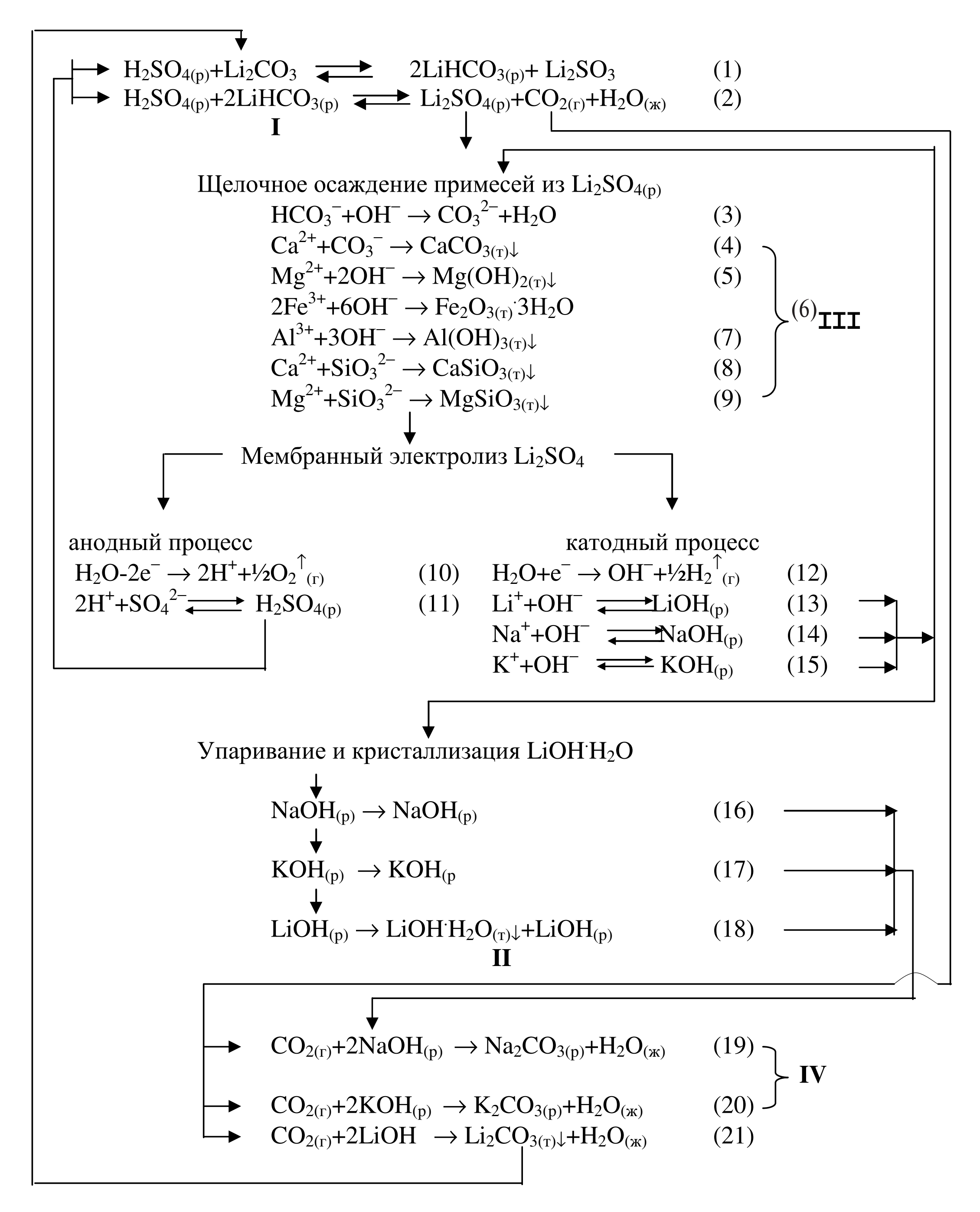


Рис. 1. Химическая схема получения высокочистого $LiOH\cdot H_2O$ из технического карбоната лития: I) исходное сырьё, II) получае-

лития не является оптимальным вариантом решения поставленной задачи. Низкая производительность и высокая энергоемкость процесса электрохимической конверсии при использовании водного раствора карбоната лития, обусловленная низкой растворимостью карбоната лития в воде, являются существенными недостатками при организации крупномасштабного производства.

Устранить указанные недостатки можно путем предварительного перевода карбоната лития в его хорошо растворимую соль.

Для успешного решения поставленной задачи, наиболее приемлемой является соль сульфата лития, что объясняется не только его высокой растворимостью, но и в значительной степени положительной спецификой анодных процессов, протекающих при электролизе раствора Li_2SO_4.

Основная анодная реакция при электролизе сульфатного раствора идет с образованием в качестве продуктов кислорода и серной кислоты, что позволяет использовать доступные и не дорогие свинцовые аноды. Кроме того, выделяющийся кислород не создает проблем с его утилизацией, а генерируемая в анолите H_2SO_4 легко нейтрализуется карбонатом лития с превращением его в Li_2SO_4.

Помимо процесса электромембранной конверсии Li_2CO_3 в раствор LiOH при разработке технологии получения высокочистого $LiOH{\cdot}H_2O$ должна быть решена проблема удаления содержащихся в карбонате лития примесей Na, Ca, Mg, Al, а также аниона SiO_3^{2-}, Cl^-.

Исследования процесса электрохимической конверсии проводили в гальваностатическом режиме на лабораторной установке с использованием технического карбоната лития чилийской компании SQM (содержание примесей ~1 %). Мембранный электролизёр выполнен в виде аппарата фильтр-прессного типа, включающего катод из нержавеющей стали и свинцовый анод. Межэлектродное пространство электролизера разделено катионообменной мембраной МК-40 на анодную и катодную камеры.

Задача решалась в соответствии с представленной химической схемой получения высокочистого $LiOH{\cdot}H_2O$ из технического карбоната лития (рис. 1).

Согласно предлагаемой схеме раствор сульфата лития, получают путём нейтрализации H_2SO_4 карбонатом лития по реакциям (1) и (2). При этом наряду с литием в растворимое состояние из технического карбоната лития будут переходить также примесные компоненты и присутствовать в растворе Li_2SO_4 в виде катионов и анионов (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, SiO_3^{2-}, Cl^-). Поэтому перед подачей раствора сульфата лития на электрохимическую конверсию его необходимо подщелачивать до pH=11...12 для осаждения этих примесей в виде нерастворимых соединений, образующихся по реакциям (4–9). Очищенный таким образом раствор Li_2SO_4 после фильтрации подают в анодную камеру электролизёра. В процессе электролиза на аноде происходит электрохимическое окисление воды с образованием по реакции (10) газообразного кислорода и ионов H^+. Смесь раствора сульфата лития и анодообразующейся по реакции (11) серной кислоты возвращают на стадию воспроизводства рабочего сульфатного раствора путём нейтрализации серной кислоты карбонатом и бикарбонатом лития по реакции (1) и (2).

В катодное пространство подают разбавленный раствор LiOH, где на катоде происходит реакция электрохимического восстановления воды с образованием газообразного водорода и ионов OH^- по реакции (12). Катионообменная мембрана, разделяющая катодное и анодное пространства электролизера, в силу своих свойств обеспечивает под действием электрического поля беспрепятственный перенос катионов (преимущественно катионов лития в виду их высокого содержания) из анодного пространства электролизера в катодное и исключает перенос анионов. Благодаря этому в катодной камере концентрируется достаточно чистый раствор LiOH по реакции (13). Основными ингредиентами, загрязняющими литиевую щелочь, будут присутствующие в анолите примесные катионы Na^+ и K^+, которые не могут быть удалены из анолита на стадии его щелочной очистки, предшествующей электролизу.

Полученный таким образом раствор LiOH, содержащий некоторое количество примесей Na^+ и K^+, в соответствии с реакциями (14) и (15) выводится на операцию упаривания и кристаллизации $LiOH{\cdot}H_2O$. Частично LiOH используется для подщелачивания раствора Li_2SO_4 перед электрохимической конверсией.

При кристаллизации $LiOH{\cdot}H_2O$ из упаренного раствора LiOH, реакции – (16–18), ионы Na^+ и K^+ должны преимущественно оставаться в маточном растворе ввиду более высокой растворимости NaOH и KOH. До определенного уровня их содержания в упариваемом растворе не влияют на чистоту получаемых кристаллов $LiOH{\cdot}H_2O$. При их накоплении до критического уровня часть маточного раствора выводится из процесса. Для более полного удаления с поверхности маточного раствора полученные кристаллы $LiOH{\cdot}H_2O$ должны промываться конденсатом.

Для исключения потерь лития отработанные промывные и маточные растворы целесообразно обработать углекислым газом, выделяющимся при нейтрализации серной кислоты (2). При карбонизации щелочного раствора по реакциям (19–21), образующийся плохо растворимый Li_2CO_3 отделяют от жидкой фазы, содержащей Na_2CO_3 и K_2CO_3, и направляют на операцию нейтрализации отработанного анолита.

Основополагающей характеристикой любого электрохимического процесса являются удельные энергозатраты, необходимые для получения целевого продукта. Основными показателями, определяющими удельные энергозатраты при электролизе, являются напряжение на электролизёре и выход по току целевого продукта. В свою очередь напря-

жение на электролизёре в значительной мере зависит от удельной электропроводности электролита, определяемой, как правило, его концентрацией. Оптимальное содержание Li_2SO_4 в растворе находится в пределах 180...230 г/л. Величина удельной электропроводности такого раствора равна приблизительно 0,09 См·см$^{-1}$, что в совокупности с относительно невысокими значениями вязкости обеспечивает минимальные затраты энергии на преодоление омических и гидродинамических сопротивлений в данном процессе.

Концентрация щёлочи в катодной камере оказывает влияние на величину потерь напряжения в элементарной ячейке. Но существенно большее влияние концентрация получаемой щёлочи оказывает на другой важный показатель процесса электролиза – выход по току LiOH, величина которого напрямую определяет удельные энергозатраты (рис. 2).

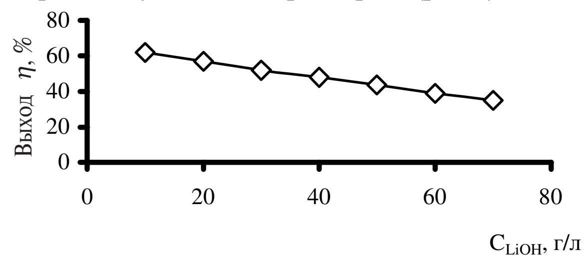


Рис. 2. *Зависимость выхода по току (η) от концентрации LiOH*

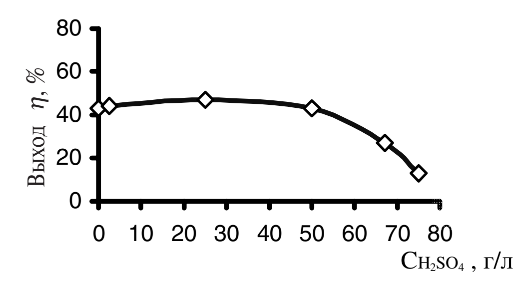


Рис. 3. *Зависимость выхода по току конверсионной щёлочи от кислотности анолита. C_{LiOH}=45 г/л*

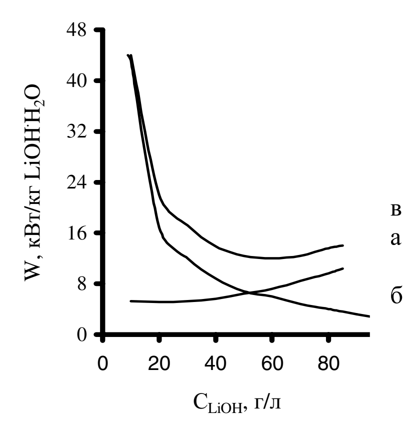


Рис. 4. *Зависимость суммарных энергозатрат (в), от концентрации LiOH: а) конверсия, б) упаривание*

Кислотность анолита в достаточно широком концентрационном диапазоне (до 55 г/л H_2SO_4) не оказывает существенного влияния на катодный выход по току щёлочи (рис. 3).

Более того, умеренное увеличение кислотности даже улучшает показатели процесса за счёт некоторого повышения переноса ионов лития и увеличения выхода по току примерно на 5 %, т.к. нейтрализация ионов H^+ и OH^--переносчиков тока компенсируется увеличением доли тока, переносимого ионами Li^+. Оптимальное содержание H_2SO_4 в анолите при получении щёлочи лежит в пределах 15...40 г/л.

Выполненные ориентировочные технико-экономические расчёты показали, что с точки зрения минимизации суммарных энергозатрат на получение $LiOH \cdot H_2O$ в качестве товарного продукта оптимальной концентрацией конверсионной щелочи является величина 40...50 г/л (рис. 4).

Кроме перечисленных параметров, технико-экономические показатели электролиза существенно зависят от плотности тока, т.к. она определяет удельную производительность процесса. Повышение плотности тока от 5 до 15 А/дм^2 сопровождается увеличением удельных энергозатрат. Вместе с тем, строго пропорционально росту плотности тока, увеличивается удельная производительность процесса при увеличении энергозатрат всего на ~37 %. Поскольку при оптимальном гидродинамическом режиме эксплуатации электролизёра в исследованных областях плотностей тока отсутствует концентрационная поляризация электродов и мембран, целесообразно вести процесс при больших плотностях тока.

Основными примесями, переходящими из карбоната лития в раствор LiOH при электрохимической конверсии, оказались натрий и кальций, содержание которых в получаемом 2М растворе LiOH в установившемся режиме электролиза составляет 35...40 и 12...15 мг/л, соответственно. Уменьшение или увеличение концентрации щелочи не влияет на их относительное содержание в растворе. При этом проведённые исследования показали, что содержание кальция в щелочи может быть уменьшено до значений 2...4 мг/л путем использования очистки анолита карбонатно-щелочным методом. В процессе электролиза переход диоксида свинца в раствор щёлочи происходит незначительно, и PbO_2 удаляется в процессе отделения примесей при фильтрации.

Показатель очистки $LiOH \cdot H_2O$ от примесей, перешедших в конверсионную щёлочь путем ее упаривания, кристаллизации и отмывки полученных кристаллов от остатков загрязненного маточного раствора, наглядно иллюстрируется табл. 2.

Таблица 2. *Данные сравнительного анализа образцов $LiOH \cdot H_2O$ на содержание примесей после отмывки от маточного раствора*

№ образца	Содержание Na в образце, % мас.		Содержание Ca в образце, % мас.	
	До отмывки	После отмывки	До отмывки	После отмывки
1	0,008	0,0006	<0,003	<0,001
2	0,017	0,0020	<0,004	<0,002
3	0,057	0,0024	<0,006	<0,003
4	0,061	0,0022	0,012	<0,006

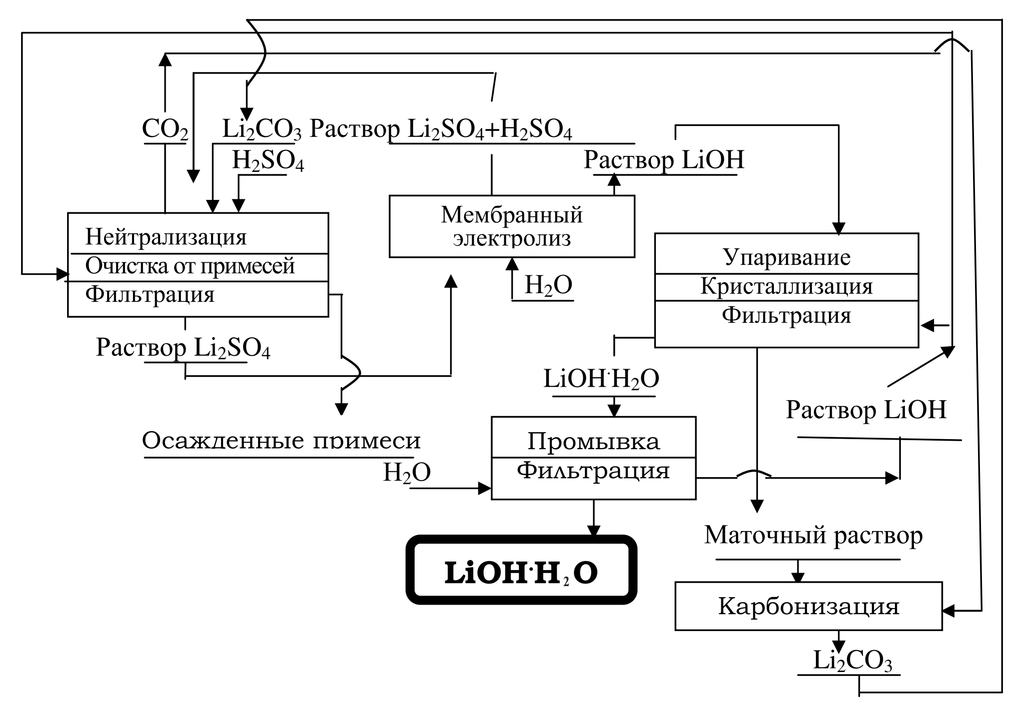


Рис. 5. *Схема получения $LiOH{\cdot}H_2O$ из технического карбоната лития*

Исследование процесса карбонизации щелочных маточных растворов с операции упаривания и кристаллизации, использование которых уже невозможно для получения $LiOH{\cdot}H_2O$ товарного качества, показало достаточно высокую его эффективность для утилизации лития. Полученный в результате карбонизации Li_2CO_3 содержит всего 0,007 % мас. Na и 0,043 % мас. Ca, что позволяет возвращать его в технологический цикл на стадию электрохимической конверсии.

Расчёт степени превращения Li_2CO_3 в $LiOH{\cdot}H_2O$, соответствующий марке ЛГО-1, показал, что потери лития без утилизации лития из маточных растворов с операции кристаллизации $LiOH{\cdot}H_2O$ составляют 5,4 %. При утилизации лития из маточных растворов путём их карбонизации и возврата Li_2CO_3 в технологический цикл потери лития составляют около 1 %. На основании полученных результатов разработана технология [7], представленная на рис. 5.

Заключение

Результаты проведённых теоретических и экспериментальных исследований по получению $LiOH{\cdot}H_2O$ из технического Li_2CO_3 с использованием метода мембранного электролиза через сульфат лития показали, что применение сульфатного раствора лития позволяет вести процесс в интенсивном режиме при высоких плотностях тока и, что не менее важно, допускает использование свинцовых анодов и отечественных катионообменных мембран марки МК-40.

Для получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты может быть использован как привозной чилийский карбонат лития, так и карбонат лития, полученный из высокоминерализованных природных рассолов и литийсодержащих отходов отечественных производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырьё — неисчерпаемый источник лития в XXI веке // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование). — Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. — Томск, 2004. — С. 126.
2. Микушевский В.В., Ватулин И.И. Технология переработки литиевых отходов // Экология и промышленность России. — 2003. — № 1. — С. 23.
3. Заявка 2700748 ФРГ. МКИ⁷ C01D 15/02. Способ получения гидроксида лития с высокой степенью чистоты из рассолов, содержащих галогениды лития и др. щелочных металлов, а также галогениды щёлочноземельных металлов // E. Berkenfeld, P. Brown. Заявл. 04.03.1976. Опубл. 08.09.1977.
4. Пат. 2071819 РФ. МПК⁶ B01D 61/44, C25B 1/16. Способ получения гидроокиси лития / В.А. Пермяков, В.В. Мухин, В.Г. Богомолов. Заявл. 10.06.1993. Опубл. 20.01.97. Бюл. № 2.
5. Пат. WO 98/59385 A1. МПК⁶ H01M 6/52, 10/54; B01D 61/14; 61/16; 061/18, C02D. Lithium Recovery a purification / K.-W. Mok, P. Pickring, J. Broome. Data of publ. 10 Sep. 1998, PCT.
6. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технология. — М.: Атомиздат, 1960. — 199 с.
7. Пат. 2196735 РФ. МПК⁷ C01D 15/02, C25B 1/16, C01D 1/40. Способ получения моногидрата гидроксида лития высокой степени чистоты из материалов, содержащих карбонат лития / А.Д. Рябцев, Н.М. Немков, Л.А. Серикова, В.И. Титаренко, С.В. Сударев. Заявл. 26.07.2001. Опубл. 20.01.2003. Бюл. № 2.